
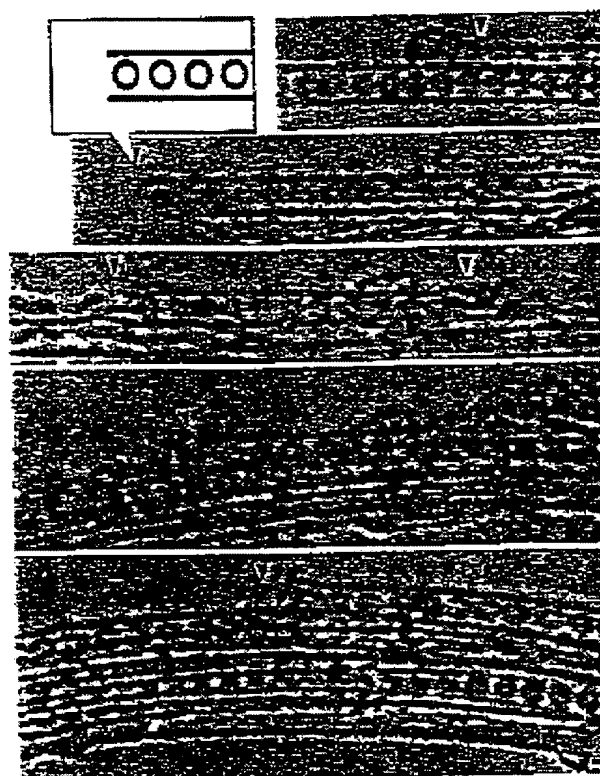


**METHOD FOR PERFORATING MONOLAYERED CARBON NANOTUBE****Patent number:** JP2002097008**Publication date:** 2002-04-02**Inventor:** IIJIMA SUMIO; BANDO TOSHIHARU; SUENAGA KAZUTOMO;  
HIRAHARA YOSHIORI; OKAZAKI TOSHIYA; SHINOHARA HISANORI**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP;; UNIV NAGOYA;; NEC CORP**Classification:****- International:** C01B31/02; B82B3/00**- european:****Application number:** JP20000286095 20000920**Priority number(s):****Also published as:** WO0224573**Abstract of JP2002097008**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new method for simply perforating a monolayered carbon nanotube, which is useful for developing a high performance material, a device material and the like, by using the monolayered carbon nanotube, and can perforate even on the wall of the tube.

**SOLUTION:** The perforations of 1-2 nm in diameter are made in the monolayered carbon nanotube by keeping the carbon nanotube in a dry reactive gas at 200-600 degree C for 1 minute and more.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-97008  
(P2002-97008A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-286095 (P2000-286095)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 391012224  
名古屋大学長  
愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 飯島 澄男  
愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402

(74) 代理人 100093230  
弁理士 西澤 利夫

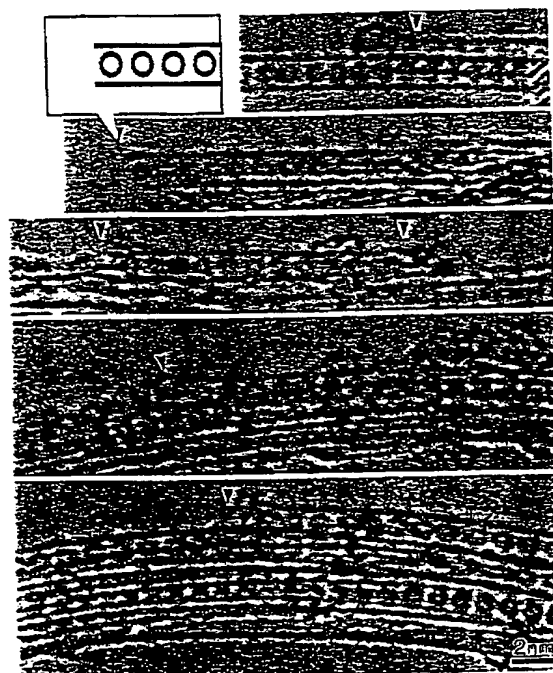
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの開孔方法

(57) 【要約】

【課題】 単層カーボンナノチューブを用いたデバイス材料等の高機能材料の開発に有用で、その管壁にも開孔できる、簡便で新しい単層カーボンナノチューブの開孔方法を提供する。

【解決手段】 単層カーボンナノチューブを200～600℃の乾燥反応性ガス中に1分以上保持することで、単層カーボンナノチューブに直径1～2 nmの孔を開孔する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単層カーボンナノチューブを200～600℃の温度範囲の乾燥反応性ガス中に1分以上保持することで、単層カーボンナノチューブに直径1～2 nmの孔を開孔することを特徴とする単層カーボンナノチューブの開孔方法。

【請求項2】 保持温度を、300～450℃の温度範囲とすることを特徴とする単層カーボンナノチューブの開孔方法。

【請求項3】 開孔部が、単層カーボンナノチューブの端部あるいは管壁であることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの開孔方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの開孔方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、デバイス材料等の高機能材料の開発および製造に有用で、管壁にも開孔できる、簡便で新しい単層カーボンナノチューブの開孔方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】カーボンナノチューブは、エネルギー分野を始め、情報通信、航空・宇宙、生体・医療等の幅広い分野で、次世代の高機能材料として注目されている物質であり、近年になって、新しい素子あるいは材料等の研究および開発がさらに活発に行われている。このカーボンナノチューブには、チューブを形成するグラファイトシートが一層である、いわゆる単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single-walled carbon nanotube) と、グラファイトシートの円筒が多数入れ子状に重なった多層カーボンナノチューブ (MWNT: Multi-walled carbon nanotube) とがある。カーボンナノチューブの持つ電子放出機能、水素吸蔵機能、磁気機能等を効率よく応用するための研究および開発においては、カーボンナノチューブの構造の単純化が必要であるため、主にSWNTが用いられている。

【0003】SWNTは、その生成機構に関連して、チューブの末端がキャップと呼ばれるフラーレンの半球で閉じた状態で生成されている。したがって、SWNTの中の中空に何らかの物質を内包させる場合には、このキャップを取る必要が生じる。また、SWNT同士や、SWNTと他の分子とを繋ぐ等の加工を施す場合には、SWNTのキャップあるいは管壁を開孔する必要がある。

【0004】SWNTの末端のキャップを取る方法としては、従来より、酸素雰囲気条件を注意深く制御する方法や、エタノール中に分散させて超音波をかけることで、キャップ部分の5員環の弱い結合を切る方法が知られている。しかし、この方法では開孔条件が確立されておらず、またSWNTの管壁に開孔することはできなかった。

【0005】また、SWNTの管壁を開孔する方法としては、適当な質量とエネルギーのイオンをSWNTに照射する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、大掛かりな装置と細かな作業を必要とし、大量のSWNTの管壁を開孔することは困難であった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、単層カーボンナノチューブを用いたデバイス材料等の高機能材料の開発に有用で、その管壁にも開孔できる、簡便で新しい単層カーボンナノチューブの開孔方法を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、単層カーボンナノチューブを200～600℃の温度範囲の乾燥反応性ガス中に1分以上保持することで、単層カーボンナノチューブに直径1～2 nmの孔を開孔することを特徴とする単層カーボンナノチューブの開孔方法を提供する。

【0009】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明において、保持温度を、300～450℃の温度範囲とすることを特徴とする単層カーボンナノチューブの開孔方法を、第3には、開孔部が、単層カーボンナノチューブの端部あるいは管壁であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの開孔方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブ (SWNT) の開孔方法は、SWNTを200～600℃の温度範囲の乾燥反応性ガス中に1分以上保持することで、SWNTに直径1～2 nmの孔を開孔することを特徴としている。

【0012】SWNTは、一般に知られている各種の方法で作製されたものを対象とすることができる。例えば、アーク放電法や、高温レーザー蒸発法、さらにはCVD (化学蒸着法) による合成方法等が例示される。SWNTは、精製されたものを用いてもよいし、未精製のものを用いてもよい。精製法としては、例えば、SWNTを硝酸等の酸化性強酸中に入れ、100～200℃で数時間処理した後水洗する方法等がある。

【0013】このSWNTを、200～600℃の温度範囲の乾燥反応性ガス中に1分以上保持する。このような熱処理における保持温度は、200～600℃の温度範囲とすることができ、より好ましくは、300～450℃の温度範囲とすることが示される。

【0014】熱処理の際の雰囲気は、乾燥反応性ガスと

する。反応性ガス中に水分が含まれている場合には、高温での化学反応性が高められ、湿度の変化によりSWNT開孔時の熱処理温度を大きく変化させてしまうため好ましくない。乾燥反応性ガスとしては、乾燥空気、乾燥酸素ガスあるいは酸素を20%程度含んだ乾燥窒素ガス（不活性ガス）等を使用することができ、なかでも乾燥空気を用いることが好ましい。乾燥反応性ガスは、空気等の反応性ガス中の水分を取り除いたものであり、たとえば、一般に各種の高純度ガスとして入手できるもの等を使用することができる。

【0015】この様な条件下でのSWNTの保持時間を調整することで、SWNTの開孔数を制御することができる。保持時間は、SWNTの量や、保持温度および雰囲気条件により異なるが、1分以上、より具体的には、1分～数時間程度とすることができる。

【0016】なお、以上の熱処理は、上記温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理であってもよいし、さらには、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。

【0017】これによって、通常SWNTの端部に形成されているキャップをとるか、あるいは、管壁のカーボン結合を切断することで、チューブ径と同じで直径1～2nmの孔をSWNTに開けることができる。

【0018】以上のような、この出願の発明のSWNTの開孔方法では、SWNTの端部だけでなく、管壁にも開孔することができる。そのため、この発明によって得られたSWNTは、より多彩なSWNTの加工を可能とし、単層カーボンナノチューブを用いたデバイス材料等の高機能材料の開発に有用である。

【0019】また、この出願の発明のSWNTの開孔方法では、レーザー等の大掛かりな装置や細かな作業を必要とせず、簡便に多量のSWNTを開孔できるため、経済的にも優れている。

【0020】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0021】

【実施例1】（実施例1）レーザー蒸発法によって、すす状生成物質としてのSWNTを得た。得られたSWNTを硝酸等の酸化性強酸中に入れ、100～200℃で数時間処理した後水洗して精製することで、主として長さ1～10μm、チューブ径1～2nmで、チューブの両端がキャップで閉じた構造のSWNTを得た。

【0022】このSWNTを、乾燥空気を導入した容器に入れ、450℃で30時間保持した。処理後のSWNTを電子顕微鏡で観察した結果、ほぼすべてのSWNTの端部あるいは管壁に、直径1～2nmの孔が開孔しているのが確認された。

（実施例2）実施例1と同様の方法で得たすす状物質のSWNTを、精製せずに、乾燥空気を導入した容器に入れ、400℃で1時間保持した。その結果、実施例1の場合と同様に、ほぼすべてのSWNTの端部あるいは管壁に、直径1～2nmの孔が開孔しているのが確認された。

（実施例3）実施例1で得られた開孔を有するSWNT内に、C<sub>60</sub>分子を導入した際のSWNTを電子顕微鏡で観察した。図1に、SWNTの電子顕微鏡像を示した。

【0023】図中の▼で示した部分のSWNT端部あるいは管壁に、開孔が確認された。

【0024】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0025】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、単層カーボンナノチューブを用いたデバイス材料等の高機能材料の開発に有用で、その管壁にも開孔できる。簡便で新しい単層カーボンナノチューブの開孔方法が提供される。

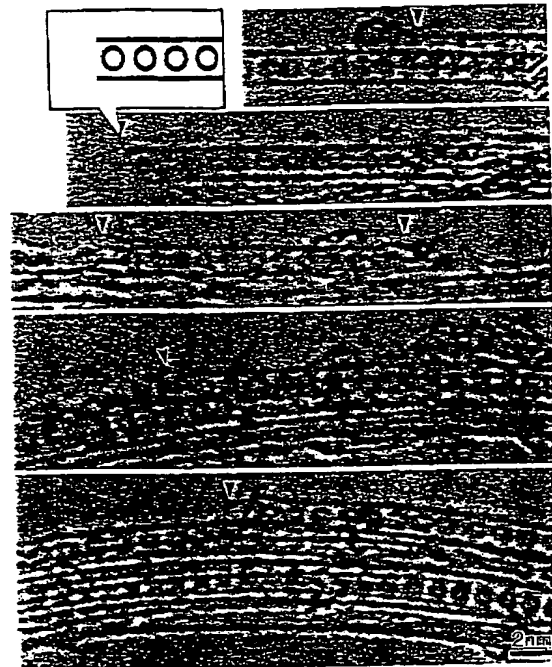
【0026】

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例において、チューブ内にC<sub>60</sub>分子を導入したSWNTの電子顕微鏡像を例示した図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂東 俊治  
愛知県日進市赤池5-1305 アクトピア赤  
池 I I-201  
(72)発明者 末永 和知  
愛知県名古屋市天白区中平1-603 アム  
ール中平601

(72)発明者 平原 佳織  
愛知県日進市梅森台1-45 コーポ梅五  
203  
(72)発明者 岡崎 俊也  
愛知県名古屋市昭和区神村町1-31-1  
ユーハウスドーム四ツ谷1004  
(72)発明者 篠原 久典  
愛知県名古屋市天白区植田本町3-917  
Fターム(参考) 4G046 CB01 CC03